

Propriedades Ópticas Lineares em Pontos Quânticos de PbTe

Linear Optical Properties in PbTe Quantum Dots

Silvio José Prado

Faculdade de Ciências Integradas do Pontal - FACIP - UFU, Uberlândia, MG

sprado@pontal.ufu.br

Resumo: Neste trabalho, estudam-se teoricamente, as propriedades ópticas lineares, como o coeficiente de absorção, a função dielétrica e o índice de refração, em um ponto quântico esférico e semi-esférico de PbTe. Com o objetivo de compreender como a mudança de geometria e de tamanho afetam as propriedades lineares, foi realizado um estudo sistemático dos autovalores de energia, das funções de onda e das simetrias dominantes dentro do modelo $\mathbf{k.p}$ 4×4 de Kane-Dimmock. Os resultados obtidos mostram a possibilidade de se controlar tanto a função dielétrica quanto o índice de refração, por meio da constante de espalhamento homogêneo e do tamanho e da geometria do ponto quântico.

Palavras-chave: absorção óptica; função dielétrica; índice de refração; ponto quântico.

Abstract: In this work it is studied theoretically the linear optical properties such as absorption coefficient, the dielectric function and the index of refraction quantum dot in a spherical or semi-spherical PbTe. In order to understand how the change in geometry and size affects the linear properties, we performed a systematic study of the energy eigenvalues, the wave functions and symmetries within the dominant model 4×4 $\mathbf{k.p}$ Kane-Dimmock. The results show the possibility of controlling both the dielectric function and the refractive index through the constant homogeneous scattering and the size and geometry of the quantum dots.

Key words: dielectric function; optical-absorption; quantum dot; refractive index.

Recebido em 13/08/2013 - Aceito em 28/02/2014.

RECEN	15(2)	p. 181-193	jul/dez	2013	DOI: 10.5935/RECEN.2013.02.02
-------	-------	------------	---------	------	-------------------------------

1 Introdução

Vidros dopados com pontos quânticos semicondutores (PQSs) do tipo IV-VI, tais como, PbS, PbSe e PbTe são bons candidatos para dispositivos de comunicação óptica [1], devido ao gap de energia pequeno, grande não-linearidade óptica e tempo de resposta ultra-rápido. Outra vantagem é a possibilidade de controlar através do confinamento quântico o gap óptico destes materiais, nas regiões de 1300 a 1500 nm, partindo, por exemplo, do gap do PbTe que ocorre na região de 6500 nm a 4.2 K [2].

Neste trabalho, realiza-se um estudo dos efeitos do confinamento quântico e da geometria em pontos quânticos esféricos (PQEs) e semi-esféricos (PQSEs) de PbTe, sobre as propriedades ópticas lineares tais como, a função dielétrica, que determina o comportamento óptico dos semicondutores e o índice de refração [3].

2 Teoria

Os membros da família cristalina dos sais-de-rocha, tais como, PbTe, têm *gap* direto no ponto-L e as energias têm degenerescência quádrupla. O fundo da banda de condução tem simetria L_6^- e o topo da banda de valência tem simetria L_6^+ do grupo D_3 . Isso corresponde à situação oposta observada em materiais blenda de zinco III-V ou II-VI, pois, neste caso, a função de Bloch da banda de valência exibe simetria do tipo-s, enquanto que função de Bloch da banda de condução tem simetria tipo P_z , onde z representa a direção $\langle 111 \rangle$ da rede cúbica [4]. O Hamiltoniano total do sistema é $H = H_{kp} + V$, onde H_{kp} é o Hamiltoniano $\mathbf{k.p}$, de Kane-Dimmock [5] para semicondutores IV-VI, ligeiramente modificado para explorar as geometrias esférica e semi-esférica,

$$H_{kp} = \begin{bmatrix} E_g - D_1^- & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_z & 0 & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_- \\ \frac{\hbar p_l}{m_0} P_z & D_2^+ & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_- & 0 \\ 0 & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_+ & E_g - D_1^- & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_z \\ \frac{\hbar p_l}{m_0} P_+ & 0 & \frac{\hbar p_l}{m_0} P_z & D_2^+ \end{bmatrix} \quad (1)$$

em que $D_i^\pm = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i^\pm} + C_i P_z^2$, e $C_1 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_l^-} - \frac{1}{m_t^-} \right)$, $C_2 = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_l^+} - \frac{1}{m_t^+} \right)$ são

as massas efetivas dos elétrons e buracos, enquanto que P_l e P_t são os parâmetros de acoplamento anisotrópico condução-valência de Kane-Dimmock para as direções longitudinal e transversal. Os operadores P_z e $P_{\pm} = P_x \pm iP_y$ são definidos como $\frac{\partial}{\partial z}$ e $\left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)$ e m_0 é a massa do elétron livre.

Um conjunto completo de autofunções para o Hamiltoniano total pode ser construído em termos das funções periódicas de Bloch $|J, J_z\rangle$ próximo do ponto-L, e das funções envelope. Para o confinamento esférico, expandimos os espinores de quatro-componentes em dois subespaços com a forma geral,

$$|\psi_{I(II)}^M\rangle = \sum_n \sum_{L \geq |M|}^{\infty} \begin{pmatrix} C_{n,2L(2L+1)}^M f_{n,2L(2L+1)}^M |L_6^- \uparrow\rangle \\ C_{n,2L+1(2L)}^M f_{n,2L+1(2L)}^M |L_6^+ \uparrow\rangle \\ C_{n,2L(2L+1)}^{M+1} f_{n,2L(2L+1)}^{M+1} |L_6^- \downarrow\rangle \\ C_{n,2L+1(2L)}^{M+1} f_{n,2L+1(2L)}^{M+1} |L_6^+ \downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

Para o modelo esférico, esses estados satisfazem a condição de contorno, $\psi_{I(II)}(R) = 0$ no raio do ponto e a funções componentes têm a seguinte forma $f_n^L(r, \Omega) = A_{n,L} j_L(k_n^L r) Y_L^M(\Omega)$, onde $A_{n,L}$ é a constante de normalização da função de Bessel esférica; $j_L(x)$ e $Y_L^M(\Omega)$ são os harmônicos esféricos [6]. Os subespaços são construídos como uma combinação especial de funções pares ($f_{n,L}^M(r)$) ou ímpares ($f_{n,L+1}^M(r)$) com número de onda $k_n^L = \mu_n^L / R$, onde μ_n^L é o n -ésimo zero de $j_L(x) = 0$. Para o PQSE, os estados devem satisfazer a condição de contorno $\psi_{I,II}^M(r, \theta = \pi/2, \phi) = 0$, a qual restringe os valores dos números L e M para: $|L - M| = \text{número ímpar}$ [7]. Os estados pertencentes aos subespaços I (II) têm paridades diferentes do caso esférico e os subespaços têm a seguinte forma:

$$|\psi_{I(II)}^M\rangle = \sum_n \sum_{L \geq M}^{\infty} \begin{pmatrix} C_{n,2L(2L+1)}^M f_{n,2L(2L+1)}^M |L_6^- \uparrow\rangle \\ C_{n,2L(2L+1)}^M f_{n,2L(2L+1)}^M |L_6^+ \downarrow\rangle \\ C_{n,2L+1(2L)}^{M+1} f_{n,2L+1(2L)}^{M+1} |L_6^- \uparrow\rangle \\ C_{n,2L+1(2L)}^{M+1} f_{n,2L+1(2L)}^{M+1} |L_6^+ \downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (3)$$

2.1 Absorção óptica

Na aproximação de dipolo elétrico, a força do oscilador é uma combinação dos elementos de matriz das transições ópticas,

$$\langle \psi_{j,f} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \psi_{j',f} \rangle = \frac{\langle f_{j,f} | f_{j',f} \rangle \langle \mu_j | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | \mu_{j'} \rangle + \langle \mu_j | \mu_{j'} \rangle \langle f_{j,f} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | f_{j',f} \rangle}{\langle f_{j,f} | f_{j',f} \rangle \langle \mu_j | \mu_{j'} \rangle + \langle \mu_j | \mu_{j'} \rangle \langle f_{j,f} | f_{j',f} \rangle} \quad (4)$$

Aqui, $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor de polarização da luz, $\hat{\mathbf{P}}$ é o operador momentum, f_j e μ_j são a função envelope e a função periódica de Bloch no ponto L para cada portador j envolvido, respectivamente. O primeiro termo do lado direito da expressão (4) permite obter as regras de seleção para as transições interbanda, e o segundo termo está relacionado com as transições intrabanda. Assim, para o caso intrabanda, a expressão $\langle \mu_j | \mu_{j'} \rangle = \delta_{j,j'}$ permite transições entre estados pertencentes à mesma banda de energia com diferentes simetrias quando o termo $\langle f_{j,f} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | f_{j',f} \rangle \neq 0$ para uma dada polarização.

Este trabalho está focado nas transições interbandas, ou seja, no primeiro termo da expressão (4), assim, o conjunto completo das regras de seleção é obtido dos produtos não nulos dos elementos de matriz $I_{e,b} \delta_{L_e, L_b} \Pi_{a,a'}$, onde $I_{e,b} = \langle f_{e,a} | f_{b,a} \rangle$ é a integral de *overlap* das funções envelope elétron-buraco, permitidas pelas transições interbanda $a \rightarrow a'$ e $\Pi_{a,a'} = \langle u_a | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{P}} | u_{a'} \rangle$ que são os elementos de matriz de dipolo dependentes do tamanho e obtidos da integração das funções de Bloch. As transições permitidas entre estados pertencentes aos subespaços de Hilbert, descritos pelos espinores (2) e (3), são determinadas da dependência angular das funções de onda $f_{n,L}^M(r, \Omega)$. Devido às diferenças no momento angular L dos espinores de elétrons e buracos, as transições permitidas ocorrem somente entre estados inicial (buraco) e final (elétron), pertencentes a subespaços de Hilbert diferentes ($I \Rightarrow II$ ou $II \Rightarrow I$) para a luz incidente com polarização linear π^z , na geometria esférica, e na geometria semi-esférica, as transições ocorrem entre estados pertencentes ao mesmo subespaço. Além disso, devido à conservação do momento angular total F_z ($F_z = L_z + J_z$ onde z é a componente do momento angular total $\mathbf{F}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$), entre os estados inicial e final, exige que $\Delta M = 0$ e $\Delta L = \pm 1$ para π^z .

O espectro de absorção é calculado considerando somente uma constante de espalhamento homogêneo, Γ , que pode ser atribuído a não-homogeneidade estrutural no processo de crescimento e nos mecanismos de espalhamento envolvendo fônons, impurezas ou estados de superfície.

Para a polarização linear da luz π^z , os elementos da matriz óptica são escritos como,

$$\langle \psi_{e,I}^{M_e} | \hat{\epsilon}^z \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_{b,II}^{M_b} \rangle = P F_{N_{e'},M}^{N_e,M}(I,II) \delta_{M_e,M_b \pm 1}, \quad (5)$$

onde

$$F_{N_{e'},M}^{N_e,M}(I,II) = \sum_{n,L \geq |M|} \{ C_{n,\beta}^{e+} C_{n,\beta}^{b+} + C_{n,\beta}^{e-} C_{n,\beta}^{b-} \}, \quad (6)$$

é a força do oscilador óptico para as transições permitidas, com $\beta = 2L + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}$. Da mesma forma, as transições $I \rightarrow II$ podem ser obtidas trocando $2L + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}$ por $2L + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$.

O coeficiente de absorção pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \alpha(\hat{\epsilon}^z, \omega) = & \frac{\alpha_0 \Gamma}{\pi} \sum_{N_e, N_{e'}, M} \frac{|F_{N_{e'},M}^{N_e,M}(I,II)|^2}{[(E_{N_{e'},M}(I) - E_{N_{e'},M}(II) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]} \\ & + \frac{|F_{N_{e'},M}^{N_e,M}(II,I)|^2}{[(E_{N_{e'},M}(II) - E_{N_{e'},M}(I) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]} \end{aligned} \quad (7)$$

onde α_0 é a constante de normalização e ω é a frequência da luz incidente [8].

2.2 Propriedades ópticas lineares

As propriedades ópticas lineares, estudadas nesse trabalho, são a função dielétrica complexa $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ e o índice de refração complexo $N = n + ik$, os quais estão relacionados pela expressão, $\varepsilon = N^2$. A parte imaginária da função dielétrica, por sua vez, está relacionada com o coeficiente de absorção pela relação, $\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2$, onde ω é a frequência angular da radiação incidente e c a velocidade da luz no vácuo.

Com base no princípio da causalidade, as relações de Kramers-Kronig permitem

escrever o índice de refração da seguinte forma [9]:

$$n - 1 = \frac{c}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (8)$$

onde $\alpha(\omega)$ é o coeficiente de absorção da equação (7).

O termo real da função dielétrica pode ser obtido usando as relações de Kramers-Kronig,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (9)$$

Outra expressão útil é obtida como um caso particular da expressão (9), fazendo o limite $\omega \rightarrow 0$,

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'} \quad (10)$$

3 Resultados

A figura 1 mostra as energias da banda de condução e de valência como função do inverso do raio ao quadrado, para um PQE de PbTe e a figura 2 mostra as energias para um PQSE, onde se observa que os níveis de energia do PQSE têm energias maiores para um mesmo valor do raio do que no caso esférico. Isso decorre do maior confinamento dos portadores de carga na semi-esfera. A unidade de comprimento usada nas figuras é $1\text{\AA}=100\text{\AA}$. Os parâmetros usados nos cálculos podem ser encontrados em Hota et al [10]. Na figura 1, temos os níveis de energia para os dois subespaços da expressão (2); na figura 2, aparecem somente os níveis para o subespaço I, pois estes são degenerados em relação aos níveis de energia do subespaço II.

As energias de transição da banda de valência para a banda de condução, como função do raio do PQ, e para a luz incidente com polarização linear estão na figura 3. A figura 3 a) é para o PQE e a 3 b) para o PQSE; as transições entre os níveis de buracos (h) e de elétrons (e) estão indicados dentro das figuras. O coeficiente de absorção óptica correspondente às energias de transição das figuras 3 a) e b) são mostrados nas figuras 4 a) e b), para um PQE e para um PQSE, respectivamente, ambos com $R =$

40Å. Este valor de raio foi escolhido, pois apresenta os picos de absorção na região do infravermelho, região esta de interesse em aplicações tecnológicas. O valor usado do parâmetro de espalhamento homogêneo Γ foi de 20 meV, nas duas geometrias, pois esse valor permitiu uma boa resolução dos picos de absorção. Os números usados nessas figuras correspondem às transições indicadas nas figuras 3 a) e b). Observa-se, nessas figuras, que há um deslocamento dos picos de absorção para energias maiores no PQSE, devido a o confinamento dos portadores ser maior do que no PQE.

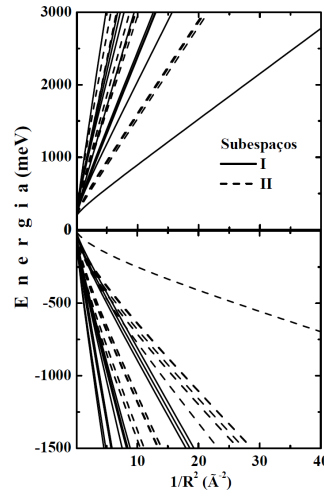


Figura 1. Espectro de energia para o PQE de PbTe, como função do inverso do raio ao quadrado.

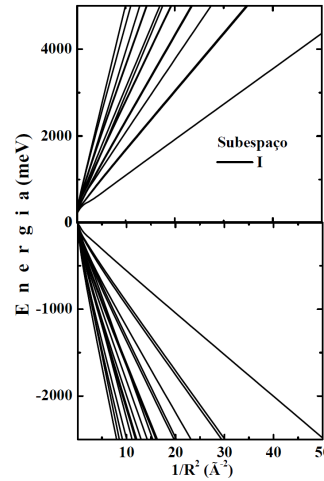


Figura 2. Espectro de energia para o PQSE de PbTe, como função do inverso do raio ao quadrado.

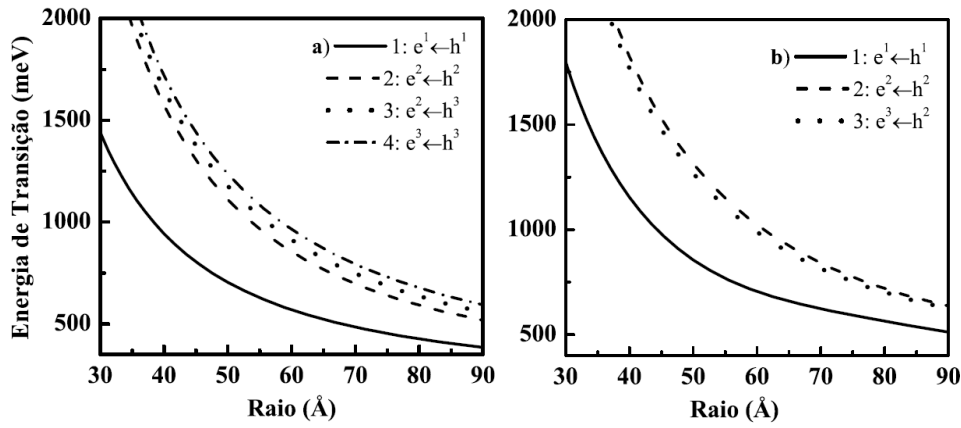


Figura 3. Energias de transição para: a) o PQE e b) o PQSE, como função do raio para a luz incidente com polarização linear Π^z .

A partir dos resultados para a absorção óptica da figura 4, foi calculada a parte real da função dielétrica, ε_1 , usando a expressão (9) e o índice de refração da expressão (8), para o primeiro pico de absorção. Os resultados estão nas figuras 5, 6 e 7. Podemos observar, na figura 5, que o módulo de ε_1 diminui com o aumento da energia.

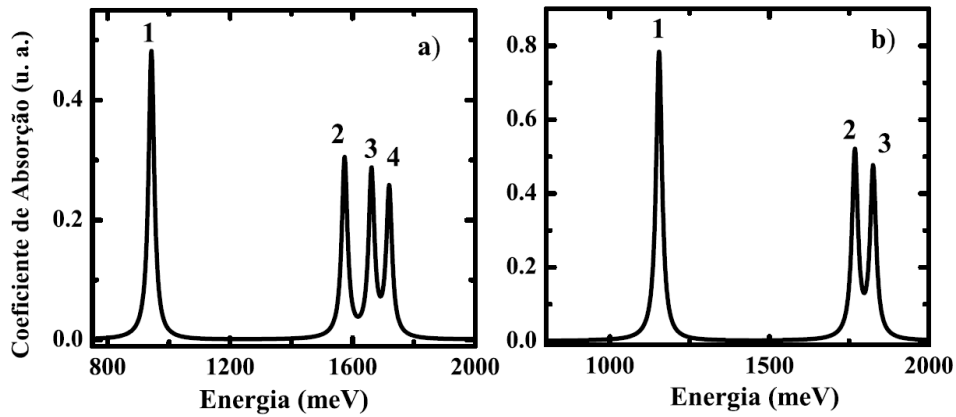


Figura 4. Coeficiente de absorção para um PQE, a) e para um PQSE, b), com $R=40\text{\AA}$, $\Gamma = 20\text{ meV}$ e polarização linear π^z .

A figura 5 mostra ε_1 para quatro valores de R . Observa-se que é possível controlar o valor da função dielétrica pelo tamanho do PQ e do fator de espalhamento homogêneo, Γ . Aumentando ou diminuindo esse valor, ε_1 pode, por exemplo, deixar de

ser negativo no intervalo de energia das figuras 6 a), b) e c), para ambos os valores de Γ , e na figura d) a mudança de sinal ocorre para $\Gamma = 20$ meV. Com relação ao tamanho do PQ, quanto maior o raio, menor o *gap* de energia e maior o valor de ε_1 .

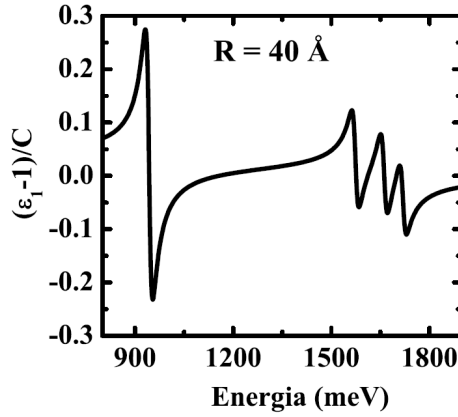


Figura 5. Parte real da função dielétrica como função da energia, referente ao pico 1 de absorção da figura 4, para PQE.

O índice de refração para um PQE está na figura 7, apresentando uma variação no valor de energia onde há absorção de luz, neste caso, no primeiro pico da figura 4 a).

As figuras 8 e 9 mostram a função dielétrica e o índice de refração para um PQSE, calculados para o na região de energia referente ao primeiro pico da figura 4 b). A figura 8 mostra ε_1 para dois valores de R e Γ onde podemos observar as mesmas características das figuras 6 a) e 6 b), além do efeito do maior confinamento no PQSE, fazendo aumentar o módulo da função dielétrica. O índice de refração está na figura 9 e, como já discutido para o PQE, seu comportamento está de acordo com o esperado.

A função dielétrica, ε_1 como função do raio do PQ, para as duas geometrias, está na figura 10. Em ambas as geometrias, a função dielétrica diminui com a redução do tamanho do PQ, comportamento que deve ser considerado no estudo e na interpretação das propriedades ópticas e de transporte em nanoestruturas.

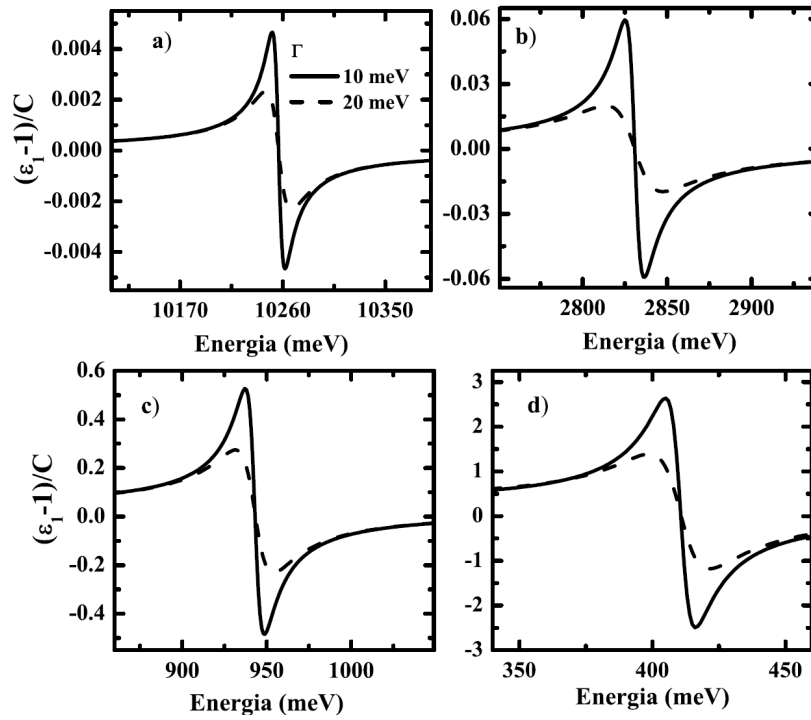


Figura 6. Parte real da função dielétrica como função da energia, para PQEs com raios de a) 10 Å, b) 20 Å, c) 40 Å e d) 80 Å.

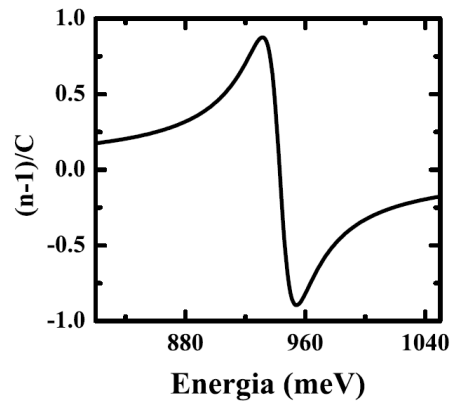


Figura 7. Índice de refração como função da energia para um PQE com $R=40\text{Å}$ e $\Gamma=20\text{ meV}$.

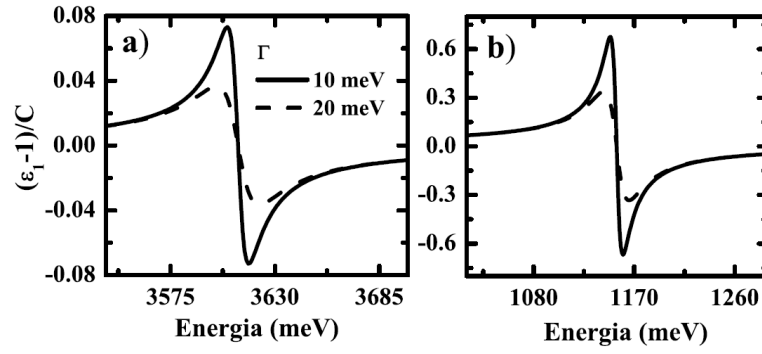


Figura 8. Parte real da função dielétrica para um PQSE com a) $R=20\text{\AA}$ e b) $R=40\text{\AA}$.

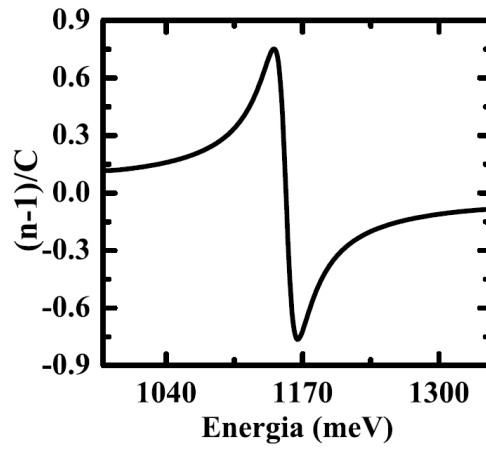


Figura 9. Índice de refração como função da energia para um PQSE com $R=40\text{\AA}$ e $\Gamma=20\text{ meV}$.

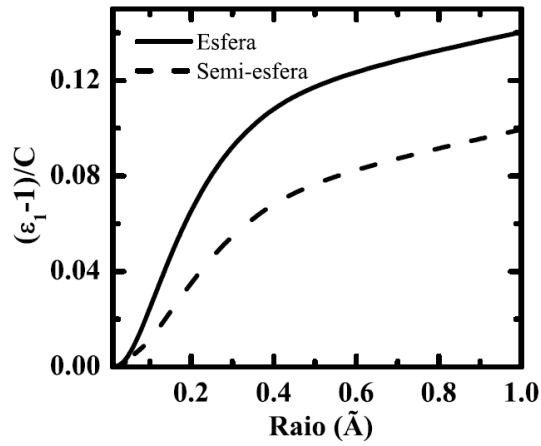


Figura 10. Função dielétrica como função do raio.

4 Conclusão

A partir de um estudo sistemático dos autovalores de energia e das funções de onda, usando o modelo $\mathbf{k.p}$ 4×4 de Kane-Dimmock, calculei as propriedades ópticas lineares de um ponto quântico semiconductor do tipo IV-VI. Os resultados foram apresentados para duas geometrias diferentes dos PQs, esférica e semi-esférica e, também, para raios diferentes. Observa-se que a mudança de geometria para pontos quânticos de mesmo tamanho desloca os níveis de energia para valores mais altos e, consequentemente, desloca os picos de absorção para energias mais altas, modificando as propriedades ópticas estudadas. A função dielétrica em PQs de qualquer tamanho e para as geometrias consideradas diminui de intensidade com o aumento da energia.

Esses resultados mostram a possibilidade de controlar tanto a função dielétrica quanto o índice de refração, pelo tamanho, da constante de espalhamento homogêneo Γ e da geometria. Em relação ao tamanho do PQ, a função dielétrica diminui com a diminuição do raio, ou seja, quanto maior o *gap* de energia, menor ε_1 e, ao controlarmos o Γ , podemos alterar o valor e o sinal da função dielétrica.

Referências

- [1] JU, S.; WATEKAR, P. R.; HAN, W. T. Fabrication of highly nonlinear germane-silicate glass optical fiber incorporated with PbTe semiconductor quantum dots using atomization doping process and its optical nonlinearity, *Opt Express*, v. 19, p.2599-2607, 2011.
- [2] ROJAS, F. R. C. Fabricação e caracterização de vidros dopados com quantum dots de PbTe, Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- [3] SCHMITT-RINK, S.; MILLER, D. A. B.; CHEMLA, D. S. Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites, *Phys Rev B*, v. 35, n. 15, p. 8113-8125, 1987.
- [4] PRADO, S. J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-

- RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Magneto-optic properties in IV-VI lead-salt semimagnetic nanocrystals, *Nanoscale Res Lett*, v. 7, p.374-379, 2012.
- [5] DIMMOCK, J. O. The calculation of electronic energy bands by the Augmented Plane Wave Method, *Solid State Phys*, v. 26, p.103-274, 1971.
- [6] KANG, I.; WISE, F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots, *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 14, n. 7, p. 1632-1646, 1997.
- [7] PRADO, S. J.; TRALLERO-GINER, C.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Optical transitions in a single CdTe spherical quantum dot, *Phys Rev B*, v. 68, n. 23, p. 235327, 2003.
- [8] PRADO, S. J.; TRALLERO-GINER, C.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Influence of quantum dot shape on the Landé g-factor determination, *Phys Rev B*, v. 69, n. 20, p. 201310, 2004.
- [9] SHEIK-BAHAIE, M.; HUTCHINGS, D.C.; HAGAN, D.J. ; VAN STRYLAND, E.W. Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids, *IEEE J Quantum Elect*, v. 27, n. 6, p. 1296-1309, 1991.
- [10] HOTA, L. R.; TRIPATHI, G. S.; MOHANTY, J. N. Theory of effective g factors and effective masses in diluted magnetic semiconductors, *Phys Rev B*, v. 47, n. 15, p. 9319-9327, 1993.